

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-212809

(43) 公開日 平成10年(1998)8月11日

(51) Int.Cl.
 E 04 F 13/08
 B 05 D 5/00
 B 32 B 27/00
 27/18
 C 08 K 3/20

識別記号

101

P I
 E 04 F 13/08 A
 B 05 D 5/00 H
 B 32 B 27/00 101
 27/18 Z
 C 08 K 3/20

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-31156
 (22) 出願日 平成9年(1997)1月30日

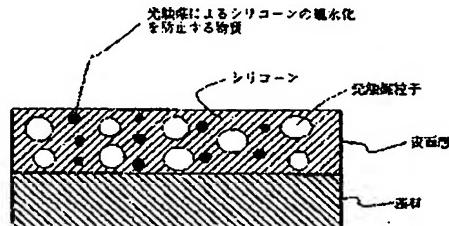
(71) 出願人 000010087
 東島機器株式会社
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
 (72) 発明者 北村 周
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東島機器株式会社内
 (72) 発明者 早川 信
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東島機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 外壁用建材

(57) 【要約】

【課題】 長期にわたり撥水性を維持可能であり、汚れにくい外壁用建材の提供。

【解決手段】 外壁用建材において、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコーンと、前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されているようにする、あるいは基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコーンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されているようにする。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平10-212809

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコーンと、前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されていることを特徴とする外壁用建材。

【請求項2】 基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコーンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されていることを特徴とする外壁用建材。

【請求項3】 前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質は、コバルト又はコバルト化合物であることを特徴とする請求項1、2に記載の外壁用建材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、煙塵や排ガスなどの燃焼生成物による汚れや、上方にあるシーラントから溶出する汚れや、建物の排気口から排出される汚染物質などで汚れにくい防汚性外壁用建材に関する。

【0002】

【従来の技術】 高層ビルや住宅等の外壁は、煙塵や排ガスなどの燃焼生成物による汚れや、上方にあるシーラントから溶出する汚れや、建物の排気口から排出される汚染物質などで汚れやすい。これらは汚れは薄く、建物の美観を著しく損ねる。さらに高層ビル外壁を清掃しようとすれば、その作業は、高所作業であり、重労働であると同時に危険を伴う。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、汚れにくい外壁用建材が望まれている。

【0004】 汚れの付着を防止する方法としては、基材表面に撥水性を付与するとよいことが知られている。基材表面に撥水性を付与すると、表面エネルギーが著しく小さくなるため、汚れ成分が付着されにくくなる。その一方として、基材表面に撥水性シリコーンからなる表面層を形成する方法がある。しかしながら、この構成では経時に汚れが付着することによって水との接触角が70°程度に低下し、撥水性の効果が持続しない。そこで、上記課題を解決する他の方法として、基材表面に光触媒と撥水性シリコーンとかなる表面層を形成する方法がある。この方法によれば、光触媒の酸化分解性に基づき、経時に付着する汚れを分解できる。しかしながら、この構成では屋外で太陽光に晒すと、光触媒の光励起によりシリコーンが親水化してしまうため表面の撥水性を維持することができない。本発明では、上記事情に鑑み、表面の撥水性を長期にわたり維持しうる外壁用建材を提供し、以て汚れにくい外壁用建材を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明では、上記課題を

解決すべく、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコーンと、前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されている。或いは基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコーンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されていることを特徴とする外壁用建材を提供する。コバルト又はコバルト化合物のような光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が表面層に含有されているようにすることにより、光触媒の光励起によりシリコーンが親水化してしまうのを防止することができる。かつ光触媒が含有されているので、光触媒の酸化分解性に基づき、経時的に付着する汚れを分解できる。従って、表面の撥水性を維持することができ、外壁用建材は恒久的に汚れにくい状態を維持することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の一実施態様においては、外壁用建材表面には、図1に示すように、光触媒粒子と、シリコーンと、コバルト又はコバルト化合物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質を含む表面層が形成されている。本発明の他の態様においては、外壁用建材表面には、図2に示すように、光触媒粒子と、撥水性シリコーンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部にはコバルト又はコバルト化合物等の撥水性シリコーンの光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されている。外壁用建材の基材には、周知の建材である磁釉タイル、無釉タイル、焼瓦、結晶化ガラス、ガラスブロック、コンクリート、石材、木材、軽量気泡コンクリート、石綿セメントケイ酸カルシウム、プレキャスト鉄筋コンクリート、石綿スレート、パルブセメント、石膏ボードなどの無機基材；及びその表層に、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、シリコーン、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などの樹脂塗料を塗装した化粧無機基材；アルミニウム、ステンレス、鉄鋼等の金属基材、及びその表層に、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエチレン、シリコーン、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂などの樹脂塗料を塗装した塗装鋼板材；ポリカーボネート、アクリル等のプラスチック又はその塗装板等が好適に利用できる。基材と表面層との間に耐熱性の中間層を設けてもよい。耐熱性の中間層の材質としては、シリコーン樹脂、無定型シリカ、アクリルシリコン樹脂等が好適に利用できる。

【りり07】 光触媒とは、その機能の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい。例えば、アナターゼ型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸

3

化ニビスマス、三酸化タンゲスタン、チタン酸ストロンチウム等の酸化物が好適に利用できる。光触媒の光励起に用いる光源としては、日中は太陽に晒されるので、太陽光が利用できる。

[2208]シリコーンには、平均組成式

R.S. O'LEARY

(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハログン原子であり、pは $0 < p < 2$ を満足する数である)で表される樹脂が利用できる。

【0009】コバルト化合物には、コバルト合金、酸化コバルト、塩化コバルト、硫酸コバルト、ヨウ化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩素酸コバルト、硝酸コバルト等が好適に利用できる。

【0010】表面層の頚厚は、0.4 μm以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに表面層の頚厚を、0.2 μm以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干涉による表面層の発色を防止することができる。また表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐候性が向上する。

[0011] 表面層には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や歯を暗所でも死滅させることができる。

[0012] 表面層にはPt, Pd, Ru, Rh, Ir, Osのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

〔0013〕次に、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコーンと、前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表層が形成されている撥水性部材の製法について説明する。この場合の製法は、基本的には、基材表面にコーティング液を塗布し、硬化させることによる。

イフン化合物を帯び、軟化することによる。
〔0014〕ここでコーティング組成物は、光触媒粒子、コバルト又はコバルトイ化物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質にシリコーンの前躯体を必須構成要素とし、その他に水、エタノール、プロパンノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリコーンの前躯体の加水分解を促進する触媒や、トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタナートなどの酸性化合物類等のシリコーンの前躯体を硬化させる触媒や、シランカップリング剤等のコーティング液の分散性を向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

13

特閔平10-212809

10

〔0015〕コバルト又はコバルトイ化物としては、水溶性のコバルトイ化物を用いるのが好ましい。水溶性のコバルトイ化物としては、例えば、塩化コバルト、硫酸コバルト、ヨウ化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩素酸コバルト、硝酸コバルト等が好適に利用できる。

【0016】ここでシリコーンの前駆体としては、平均組成式

R, S : X, O_(1-ρ-ρ)/

10 (式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、p及びqはりくp<2、0<q<4を満足する数である)で表されるシロキサンからなる塗膜形成要素、又は一般式

R.S.I.X.-

(式中、Rは一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、Xはアルコキシ基、又は、ハロゲン原子であり、pは1または2である)で表される加水分解性シラン試験体からなる塗膜形成要素、が好適に利用できる。

〔0017〕ここで上記加水分解性シラン誘導体からなる塗膜形成要素としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシ

シシラン、エチルトリプトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジブロポキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、ループロビルトリメトキシシラン、ループロビルトリエトキシシラン、ループロビルトリブロポキシシラン、ループロビルトリブトキシシラン、アーグリコキシドキシプロビルトリメトキシシラン、アーアクリロキシプロビルトリメトキシシラン等が好適に利用できる。

〔りり18〕また上記シリコキサンからなる塗膜形成要素としては、上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解及び脱水縮合、又は上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、アトラエトキシシラン、アトラプロポキシシラン、テラブロクトキシシラン、シエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮合等で作製することができる。

59 [0019] 上記ヨークティング組成物の塗布方法として

(4)

特開平10-212809

6

は、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンドルコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。硬化方法としては、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて行うことができる。

【0020】次に、基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコーンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されている撥水性部材の製法について説明する。この場合の製法は、基本的には、光触媒粒子と撥水性シリコーンの前駆体とを含有するコーティング組成物を塗布し、硬化させた後、コバルト又はコバルト化合物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質を含有する溶液を塗布し、表面に固定することによる。

【0021】ここでコーティング組成物は、光触媒粒子と、撥水性シリコーンの前駆体を必須構成要素とし、その他に水、エタノール、プロパンノール等の溶媒や、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、マレイン酸等のシリカの前駆体の加水分解を促進する触媒や、トリプチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネートなどの酸性化合物類等のシリカの前駆体を硬化させる触媒や、シリコンカッピング剤等のコーティング液の分散性向上させる界面活性剤などを添加してもよい。

【0022】ここでシリコーンの前駆体としては、平均組成式



(式中、R₁は一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、X₁はアルコキシ基、又は、ハログン原子であり、p及びqはりくp<2、0<q<4を満足する数である)で表されるシリコサンからなる塗膜形成要素、又は一級式



(式中、R₁は一価の有機基の1種若しくは2種以上からなる官能基、又は、一価の有機基と水素基から選ばれた2種以上からなる官能基であり、X₁はアルコキシ基、又は、ハログン原子であり、pは1または2である)で表される加水分解性シリコン試験体からなる塗膜形成要素、が好適に利用できる。

【0023】ここで上記加水分解性シリコン試験体からなる塗膜形成要素としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブロキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブロキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブロポキシシラン、フェニルメチルシブトキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリエトキシシラン、n-ブロビルトリブロポキシシラン、n-ブロビルトリブトキシシラン、n-アクリロキシプロビルトリメトキシシラン等が好適に利用できる。

【0024】また上記シリコサンからなる塗膜形成要素としては、上記加水分解性シリコン試験体の部分加水分解及び脱水縮合、又は上記加水分解性シリコン試験体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、シエトキンジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮合等で作製することができる。

【0025】上記コーティング組成物の塗布方法としては、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンドルコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。硬化方法としては、熱処理、室温放置、紫外線照射等により重合させて行うことができる。

【0026】コバルト又はコバルト化合物等の光触媒の光励起による親水化を防止するための物質を含有する溶液を塗布し、表面に固定する方法は、例えば、塩化コバルト、硫酸コバルト、ヨウ化コバルト、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩素酸コバルト、硝酸コバルト等の水溶性のコバルト化合物を、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンドルコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法で塗布し、光還元、熱処理、アルコール等の犠牲酸化剤を併用する還元等の方法で固定することにより行う。

【0027】

【実施例】

40 参考例、アナーゼ型酸化チタンゲル(日産化学、TA-15、硝酸解離型、pH=1)と、シリカゲル(日本合成ゴム、グラスカA液、pH=4)と、メチルトリメトキシシラン(日本合成ゴム、グラスカB液)とエタノールを混合し、2~3時間搅拌して得たコーティング液を、スプレーコーティング法にて5×10cm角の施釉タイル基材(東陶機器、AB02E11)上に塗布し、20°Cで15分熱処理して、アナーゼ型酸化チタン粒子11重叠部、シリカ6重叠部、シリコーン5重叠部からなる表面層を形成した#1試料を得た。#1試料の50 水との接触角は92°であった。ここで水との接触角は

(5)

特開平10-212809

8

7

接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、マイクロシリジンから水滴を滴下した後30秒後の水との接触角で評価した。次いで#1試料表面に、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて0.3mW/cm²の紫外線照度で1日照射し、#2試料を得た。その結果、#2試料の水との接触角は0°まで親水化された。次に、#1試料と、#1試料に水銀灯を22.8mW/cm²の紫外線照度で2時間照射して得た#3試料との試料表面をラマン分光分析した。その結果、#1試料表面で認められたメチル基のピークが#3試料では認められず、代わりに水酸基のブロードなピークが認められた。以上のことから、光触媒であるアナーゼ型酸化チタンの光励起により被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基は、水酸基に置換されること、及び親水化されることがわかる。

【0028】実施例1. アナーゼ型酸化チタンゾル（日産化学、TA-15、硝酸解離型、pH=1）と、シリカゾル（日本合成ゴム、グラスカA液、pH=4）と、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカB液）と、塩化コバルト六水和物と、エタノールを混合し、2～3時間攪拌して得たコーティング液を、スプレーコーティング法にて5×10cm角の施釉タイル基材（京陶機器、AB02E11）上に塗布し、200°Cで15分熱処理して、アナーゼ型酸化チタン粒子11重疊部、シリカ6重疊部、シリコーン5重疊部からなる表面層を形成した。さらにその上にコバルト金属濃度50μmol/lの塩化コバルト六水和物水溶液を0.3g塗布後、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて紫外線照度0.3mW/cm²の紫外線を10分照射して基材上にコバルトを固定して#6試料を得た。#10試料の水との接触角は9.5°であった。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、マイクロシリジンから水滴を滴下した後30秒後の水との接触角で評価した。次いで#6試料表面に、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて0.3mW/cm²の紫外線照度で1日照射し、#7試料を得た。その結果、#7試料の水との接触角は依然9.4°と親水性を維持した。従って、以上のことから、光触媒であるアナーゼ型酸化チタンの光励起による被膜の表面のシリコーンの親水化が、コバルトにより阻害されることがわかる。これは、被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基の水酸基への置換がコバルトにより阻害されるためと考えられる。

【0029】実施例2. アナーゼ型酸化チタンゾル（日産化学、TA-15、硝酸解離型、pH=1.0）と、シリカゾル（日本合成ゴム、グラスカA液、pH=4）と、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカB液）と、エタノールを混合し、2～3時間攪拌して得たコーティング液を、スプレーコーティング法にて5

×10cm角の施釉タイル基材（京陶機器、AB02E11）上に塗布し、200°Cで15分熱処理して、アナーゼ型酸化チタン粒子11重疊部、シリカ6重疊部、シリコーン5重疊部からなる表面層を形成した。さらにその上にコバルト金属濃度50μmol/lの塩化コバルト六水和物水溶液を0.3g塗布後、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて紫外線照度0.4mW/cm²の紫外線を10分照射して基材上にコバルトを固定して#6試料を得た。#10試料の水との接触角は依然9.4°と親水性を維持した。従って、以上のことから、光触媒であるアナーゼ型酸化チタンの光励起による被膜の表面のシリコーンの親水化が、コバルトにより阻害されることがわかる。これは、被膜の表面のシリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基の水酸基への置換がコバルトにより阻害されるためと考えられる。

【0030】実施例3. #5試料、#7試料、及び比較のためポリテトラフルオロエチレン板を建物の屋上の屋根付き部分の下に図3のように設置し、4か月放置した。その結果、ポリテトラフルオロエチレン板では汚れが観察されたのにに対し、#5試料、#7試料では汚れは観察されなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明では、外壁用建材において、基材表面に、光触媒粒子と、撥水性シリコーンと、前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質とを含有する表面層が形成されているようにする、或いは基材表面に、光触媒粒子と撥水性シリコーンとを含有する層が形成され、さらにその層表面の少なくとも一部には前記撥水性シリコーンの前記光触媒の光励起による親水化を防止するための物質が固定されているようにすることにより、部材表面は長期にわたり撥水性を維持可能となり、以て恒久的に汚れにくくなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る外壁用建材の表面構造を示す図。

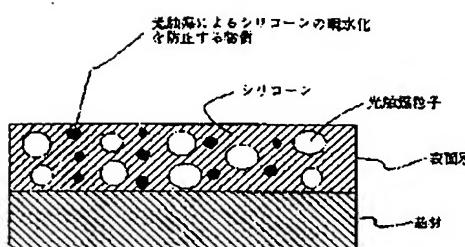
【図2】本発明に係る外壁用建材の他の表面構造を示す図。

【図3】本発明の実施例に係る試験の試料の設置方法を示す図。

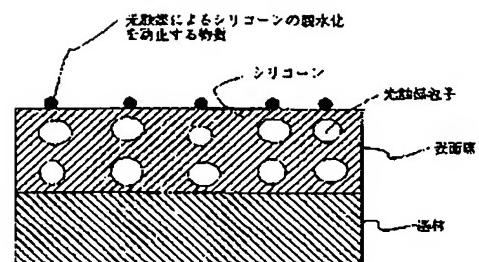
(5)

特開平10-212809

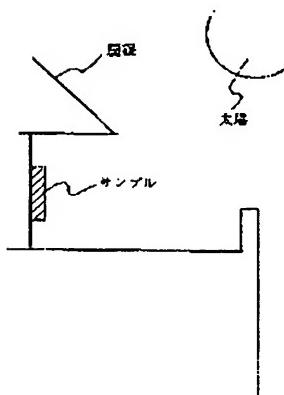
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁹
C08L 83/04

識別記号

F I
C08L 83/04

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-212809
 (43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl. E04F 13/08
 B05D 5/00
 B32B 27/00
 B32B 27/18
 C08K 3/20
 C08L 83/04

(21)Application number : 09-031156
 (22)Date of filing : 30.01.1997

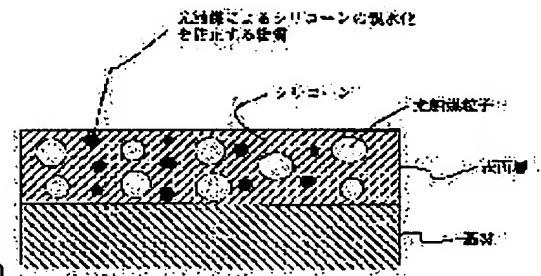
(71)Applicant : TOTO LTD
 (72)Inventor : KITAMURA ATSUSHI
 HAYAKAWA MAKOTO

(54) BUILDING MATERIAL FOR EXTERNAL WALL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To keep the water-repellent property of a surface and prevent the surface from getting dirty, by forming a surface layer containing photocatalyst particles, water-repellent silicone, and a substance preventing the water-repellent silicone from getting hydrophilic owing to the photoexcitation of the photocatalyst, on a base material surface.

SOLUTION: A surface layer containing photocatalyst particles such as anatase type titanium oxide, zinc oxide, tin oxide, water-repellent silicone, a substance such as cobalt or cobalt compounds preventing the water-repellent silicone from getting hydrophilic owing to the photoexcitation of the photocatalyst, is formed on the base material surface of a building material for an external wall such as glazed tiles, non-glazed tiles, bricks.



Cobalt alloy, cobalt oxide, etc., are favorable for cobalt compounds and the film thickness of the surface layer is favorably made 0.4μm or thinner. In this way, white turbidity resulting from diffuse reflection of light can be prevented and the surface layer becomes substantially transparent. And further, color development of the surface layer resulting from interference of light can be prevented by making the film thickness 0.2μm or thinner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS**[Claim(s)]**

[Claim 1] Building materials for outer walls characterized by forming the surface layer containing a photocatalyst particle, water-repellent silicone, and the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone in a base material front face.

[Claim 2] Building materials for outer walls characterized by forming the layer containing a photocatalyst particle and water-repellent silicone in a base material front face, and fixing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone to a part of the layer front face [at least] further.

[Claim 3] The matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst is the building materials for outer walls given in claims 1 and 2 characterized by being cobalt or a cobalt compound.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to dirt at the building materials for pile antifouling property outer walls with the dirt by products of combustion, such as soot dust and exhaust gas, the dirt eluted from the sealant in the upper part, the pollutant discharged from the exhaust port of a building.

[0002]

[Description of the Prior Art] The outer wall of a skyscraper, a residence, etc. becomes dirty with the dirt by products of combustion, such as soot dust and exhaust gas, the dirt eluted from the sealant in the upper part, the pollutant discharged from the exhaust port of a building. These dirt is dark and spoils the fine sight of a building remarkably. If it is furthermore going to clean a skyscraper outer wall, the cleaning is the operation in height, and while it is hard work, it will be accompanied by risk.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, dirt is expected the building materials for pile outer walls. [0004] It is known that it is good to give water repellence to a base material front face as an approach of preventing adhesion of dirt. If water repellence is given to a base material front face, since surface energy will become remarkably small, a dirt component becomes being hard to adhere. There is the approach of on the other hand forming in a base material front face as law the surface layer which consists of water-repellent silicone. However, with this configuration, when dirt adheres with time, a contact angle with water falls to about 70 degrees, and water-repellent effectiveness does not continue. Then, there is the approach of forming in a base material front face the surface layer which consists of a photocatalyst and water-repellent silicone as other approaches of solving the above-mentioned technical problem. According to this approach, the dirt which adheres with time can be disassembled based on the oxidative degradation nature of a photocatalyst. However, with this configuration, if it exposes to sunlight outdoors, since silicone carries out hydrophilization by optical pumping of a photocatalyst, surface water repellence is unmaintainable. It aims at offering the building materials for outer walls which can carry out rear-spring-supporter maintenance of the surface water repellence at a long period of time in view of the above-mentioned situation, with providing dirt with the building materials for pile outer walls in this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In this invention, on a base material front face, that the above-mentioned technical problem should be solved A photocatalyst particle and water-repellent silicone, The surface layer containing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone is formed. Or the layer containing a photocatalyst particle and water-repellent silicone is formed in a base material front face, and a part of the layer front face [at least] is further provided with the building materials for outer walls characterized by fixing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone. When making it the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of a photocatalyst like cobalt or a cobalt compound contain in the surface layer, it can prevent that silicone carries out hydrophilization by optical pumping of a photocatalyst. And since the photocatalyst contains, the dirt which adheres with time can be disassembled based on the oxidative degradation nature of a photocatalyst. Therefore, surface water repellence can be maintained and the building materials for outer walls can maintain a pile condition to dirt everlasting.

[0006]

[Embodiment of the Invention] In one embodiment of this invention, as shown in drawing 1, the surface layer containing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of photocatalysts, such as

a photocatalyst particle, silicone, and cobalt or a cobalt compound, is formed in the building-materials front face for outer walls. In other modes of this invention, the layer which contains a photocatalyst particle and water-repellent silicone as shown in drawing 2 is formed in the building-materials front face for outer walls, and the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of the photocatalyst of water-repellent silicone, such as cobalt or a cobalt compound, is being further fixed to a part of the layer front face [at least]. The glazed tile, unglazed tile which are well-known building materials at the base material of the building materials for outer walls, Brick, crystallization glass, a glass block, concrete, a stone, timber, Autoclaved lightweight concrete, an asbestos-cement calcium silicate, precast reinforced concrete, On inorganic base material [, such as an asbestos cement sheet, pulp cement, and plaster board,]; and its surface Acrylic resin, urethane resin, polyester, silicone, a fluororesin, Makeup inorganic building materials which painted plastic paint, such as acrylic silicon resin; Aluminum, On metal bases, such as stainless steel and steel, and the surface of those, acrylic resin, urethane resin, Paint steel plate material which painted plastic paint, such as polyester, silicone, a fluororesin, and acrylic silicon resin; plastics or its paint plates, such as a polycarbonate and an acrylic, etc. can use suitably. A corrosion-resistant interlayer may be prepared between a base material and a surface layer. As a corrosion-resistant interlayer's construction material, silicone resin, a non-fixed form silica, acrylic silicone resine, etc. can use suitably.

[0007] When the light (excitation light) of energy (namely, short wavelength) with a bigger photocatalyst than the energy gap between the conduction band of the crystal and a valence band is irradiated, excitation (optical pumping) of the electron in a valence band arises, and conduction electron and the matter which can generate an electron hole are said, for example, oxides, such as anatase mold titanium oxide, a zinc oxide, tin oxide, ferric oxide, bismuth(III) oxide, a tungstic trioxide, and strontium titanate, can use suitably. As the light source used for optical pumping of a photocatalyst, since it is exposed to the sun in the daytime, sunlight can be used.

[0008] The resin expressed with average empirical formula $R_pSiO(4-p)/2$ (R is the functional group which consists of one sort of the organic radical of monovalence or two sorts or more, or a functional group which consists of two or more sorts chosen from the organic radical and hydrogen radical of monovalence among a formula, X is an alkoxy group or a halogen atom, and p is a number with which are satisfied of $0 < p < 2$) can be used for silicone.

[0009] A cobalt alloy, cobalt oxide, a cobalt chloride, cobalt sulfate, a cobalt iodide, a cobalt bromide, cobaltous acetate, chloric-acid cobalt, a cobalt nitrate, etc. can use for a cobalt compound suitably.

[0010] As for the thickness of a surface layer, it is desirable to make it 0.4 micrometers or less. Then, nebula by the scattered reflection of light can be prevented and a surface layer serves as transparence substantially. When thickness of a surface layer is set to 0.2 micrometers or less, it is much more more desirable still. Then, coloring of the surface layer by interference of light can be prevented. Moreover, the more a surface layer is thin, the more the transparency improves. Furthermore, if thickness is made thin, the abrasion resistance of a surface layer will improve.

[0011] A metal like Ag, Cu, and Zn can be added in a surface layer. The surface layer which added said metal can annihilate the bacteria and mold adhering to a front face even in a dark place.

[0012] To a surface layer, a platinum metal like Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, and Os can be added. The surface layer which added said metal can reinforce the oxidation reduction activity of a photocatalyst, and can raise the resolvability of organic substance dirt, and the resolvability of a harmful gas or an offensive odor.

[0013] Next, the process of the water-repellent member by which the surface layer containing a photocatalyst particle, water-repellent silicone, and the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone is formed in the base material front face is explained. Fundamentally, the process in this case is based on making a base material front face apply and harden a coating constituent.

[0014] A coating constituent makes the precursor of silicone the requirements for an indispensable configuration here at the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of photocatalysts, such as a photocatalyst particle, cobalt, or a cobalt compound. In addition, solvents, such as water, ethanol, and propanol, a hydrochloric acid and a nitric acid, a sulfuric acid, The catalyst which promotes hydrolysis of the precursor of silicone, such as an acetic acid and a maleic acid, Basic compounds, such as tributylamine and hexylamine, aluminum TORIISO propoxide, The catalyst which stiffens the precursor of silicone, such as acid compounds, such as tetra-isopropyl titanate, the surfactant which raises the dispersibility of coating liquid, such as a silane coupling agent, may be added.

[0015] As cobalt or a cobalt compound, it is desirable to use a water-soluble cobalt compound. As a water-soluble cobalt compound, a cobalt chloride, cobalt sulfate, a cobalt iodide, a cobalt bromide, cobaltous

acetate, chloric-acid cobalt, a cobalt nitrate, etc. can use suitably, for example.

[0016] here -- as the precursor of silicone -- the average empirical formula $RpSiXqO$ (4-p-q) / 2 (the functional group which R becomes from one sort of the organic radical of monovalence, or two sorts or more among a formula --) It is the functional group which consists of two or more sorts chosen from the organic radical and hydrogen radical of monovalence. X Or an alkoxy group, or the number with which it is a halogen atom and p and q are satisfied of $0 < p < 2$ and $0 < q < 4$ -- it is -- the film-forming material which consists of a siloxane expressed -- or general formula $RpSiX4-p$ (the functional group which R becomes from one sort of the organic radical of monovalence, or two sorts or more among a formula --) or the functional group which consists of two or more sorts chosen from the organic radical and hydrogen radical of monovalence -- it is -- X -- an alkoxy group or a halogen atom -- it is -- p -- 1 or 2 -- it is -- film-forming-material ** which consists of a hydrolysis nature silane derivative expressed can use suitably.

[0017] As a film-forming material which consists of the above-mentioned hydrolysis nature silane derivative here Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, MECHIRUTORI butoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, An ethyl tripropoxy silane, ECHIRUTORI butoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, a phenyl tripropoxy silane, a phenyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, a dimethyl dipropoxy silane, Dimethyl dibutoxysilane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, A diethyl dipropoxy silane, diethyl dibutoxysilane, phenylmethyldimethoxysilane, Phenylmethyldiethoxysilane, a phenylmethyl dipropoxy silane, Phenylmethyl dibutoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, n-pro PIRUTORI butoxysilane, gamma-glycoxyde KISHIPURO pill trimethoxysilane, gamma-acryloxyprophyltrimethoxysilane, etc. can use suitably.

[0018] Moreover, as a film-forming material which consists of the above-mentioned siloxane, it is producible by the dehydration condensation polymerization of the partial hydrolysate of the partial hydrolysis of the above-mentioned hydrolysis nature silane derivative and dehydration condensation polymerization, or the above-mentioned hydrolysis nature silane derivative, and partial hydrolysates, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-propoxysilane, tetra-butoxysilane, and diethoxy dimethoxysilane, etc.

[0019] As the method of application of the above-mentioned coating constituent, approaches, such as a spray coating method, the DIPPUKO-TINGU method, the flow coating method, the SUPINKO-TINGU method, the roll coating method, brush coating, and sponge coating, can use suitably. As the hardening approach, it can carry out by carrying out a polymerization by heat treatment, room temperature neglect, UV irradiation, etc.

[0020] Next, the layer containing a photocatalyst particle and water-repellent silicone is formed in a base material front face, and the process of the water-repellent member to which the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone is being fixed is further explained to a part of the layer front face [at least]. Fundamentally, after the process in this case applies and stiffens the coating constituent containing a photocatalyst particle and the precursor of water-repellent silicone, it applies the solution containing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of photocatalysts, such as cobalt or a cobalt compound, and twists it to fix to a front face.

[0021] A coating constituent makes a photocatalyst particle and the precursor of water-repellent silicone the requirements for an indispensable configuration here. In addition, solvents, such as water, ethanol, and propanol, a hydrochloric acid and a nitric acid, a sulfuric acid, The catalyst which promotes hydrolysis of the precursor of silicas, such as an acetic acid and a maleic acid, Basic compounds, such as tributylamine and hexylamine, aluminum TORIISO propoxide, The catalyst which stiffens the precursor of silicas, such as acid compounds, such as tetra-isopropyl titanate, the surfactant which raises the dispersibility of coating liquid, such as a silane coupling agent, may be added.

[0022] here -- as the precursor of silicone -- the average empirical formula $RpSiXqO$ (4-p-q) / 2 (the functional group which R becomes from one sort of the organic radical of monovalence, or two sorts or more among a formula --) It is the functional group which consists of two or more sorts chosen from the organic radical and hydrogen radical of monovalence. X Or an alkoxy group, or the number with which it is a halogen atom and p and q are satisfied of $0 < p < 2$ and $0 < q < 4$ -- it is -- the film-forming material which consists of a siloxane expressed -- or general formula $RpSiX4-p$ (the functional group which R becomes from one sort of the organic radical of monovalence, or two sorts or more among a formula --) or the functional group which consists of two or more sorts chosen from the organic radical and hydrogen radical of monovalence -- it is -- X -- an alkoxy group or a halogen atom -- it is -- p -- 1 or 2 -- it is -- film-forming-material ** which consists of a hydrolysis nature silane derivative expressed can use suitably.

[0023] As a film-forming material which consists of the above-mentioned hydrolysis nature silane derivative here Methyl trimetoxysilane, methyl triethoxysilane, a methyl tripropoxy silane, MECHIRUTORI butoxysilane, ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, An ethyl tripropoxy silane, ECHIRUTORI butoxysilane, phenyltrimethoxysilane, Phenyltriethoxysilane, a phenyl tripropoxy silane, a phenyl TORIBUTOKI gardenia fruit run, Dimethyldimethoxysilane, dimethyl diethoxysilane, a dimethyl dipropoxy silane, Dimethyl dibutoxysilane, diethyldimethoxysilane, diethyldiethoxysilane, A diethyl dipropoxy silane, diethyl dibutoxysilane, phenylmethyldimethoxysilane, Phenylmethyldiethoxysilane, a phenylmethyl dipropoxy silane, Phenylmethyl dibutoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, n-propyl tripropoxy silane, n-pro PIRUTORI butoxysilane, gamma-glycoxyde KISHIPURO pill trimethoxysilane, gamma-acryloxyprophyltrimethoxysilane, etc. can use suitably.

[0024] Moreover, as a film-forming material which consists of the above-mentioned siloxane, it is producible by the dehydration condensation polymerization of the partial hydrolysate of the partial hydrolysis of the above-mentioned hydrolysis nature silane derivative and dehydration condensation polymerization, or the above-mentioned hydrolysis nature silane derivative, and partial hydrolysates, such as a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-propoxysilane, tetra-butoxysilane, and diethoxy dimethoxysilane, etc.

[0025] As the method of application of the above-mentioned coating constituent, approaches, such as a spray coating method, the DIPPUKO-TINGU method, the flow coating method, the SUPINKO-TINGU method, the roll coating method, brush coating, and sponge coating, can use suitably. As the hardening approach, it can carry out by carrying out a polymerization by heat treatment, room temperature neglect, UV irradiation, etc.

[0026] The approach of applying the solution containing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of photocatalysts, such as cobalt or a cobalt compound, and fixing to a front face For example, a cobalt chloride, cobalt sulfate, a cobalt iodide, a cobalt bromide, Water-soluble cobalt compounds, such as cobaltous acetate, chloric-acid cobalt, and a cobalt nitrate A spray coating method, the DIPPUKO-TINGU method, the flow coating method, It applies by approaches, such as the SUPINKO-TINGU method, the roll coating method, brush coating, and sponge coating, and carries out by fixing by approaches, such as reduction which uses together sacrifice oxidizers, such as photoreduction, heat treatment, and alcohol.

[0027]

[Example]

An example of reference . anatase mold titanium oxide sol (the Nissan chemistry, TA-15, a nitric-acid amalgam-decomposition mold, pH=1), a silica sol (Japan Synthetic Rubber, GURASUKA A liquid, pH=4) and methyl trimetoxysilane (Japan Synthetic Rubber --) Mix ethanol with GURASUKA B liquid, and apply the coating liquid which agitated for 2 to 3 hours and was obtained with a spray coating method on the glazed-tile base material (TOTO, AB 02E11) of 5x10cm angle, and it is heat-treated at 200 degrees C for 15 minutes. #1 sample in which the surface layer which consists of the anatase mold titanium oxide particle 11 weight section, the silica 6 weight section, and the silicone 5 weight section was formed was obtained. # The contact angle with the water of one sample was 92 degrees. Using the contact angle measuring instrument (consonance interface science, CA-X150), after the contact angle with water trickled waterdrop from the micro syringe, the contact angle with the water of 30 seconds after estimated it here. Subsequently, the ultraviolet-rays light source (the Sankyo electrical and electric equipment, black light bull-(BLB) fluorescent lamp) was used for #1 sample front face, it irradiated with the ultraviolet-rays illuminance of 0.3 mW/cm² on the 1st, and #2 sample was obtained. Consequently, hydrophilization of the contact angle with the water of #2 sample was carried out to 0 degree. Next, Raman spectroscopic analysis of the sample front face of #1 sample and each #3 sample which irradiated the mercury-vapor lamp for 2 hours, and obtained it with the ultraviolet-rays illuminance of 22.8 mW/cm² in #1 sample was carried out. Consequently, the peak of a methyl group accepted on #1 sample front face was not accepted by #3 sample, but the broadcloth hydroxyl group peak was accepted instead. It turns out that the organic radical combined with the silicon atom in the silicone molecule of the front face of a coat from the above thing by optical pumping of the anatase mold titanium oxide which is a photocatalyst is permuted by the hydroxyl group, and that hydrophilization is carried out.

[0028] An example 1. anatase mold titanium oxide sol (the Nissan chemistry, TA-15, a nitric-acid amalgam-decomposition mold, pH=1), A silica sol (Japan Synthetic Rubber, GURASUKA A liquid, pH=4) and methyl trimetoxysilane (Japan Synthetic Rubber, GURASUKA B liquid), The coating liquid which mixed ethanol with cobalt chloride 6 hydrate, agitated for 2 to 3 hours, and was obtained Apply with a spray

coating method on the glazed-tile base material (TOTO, AB 02E11) of 5x10cm angle, and it heat-treats at 200 degrees C for 15 minutes. #4 sample in which the surface layer which consists of the anatase mold titanium oxide particle 11 weight section, the silica 6 weight section, the silicone 5 weight section, and the cobalt 0.2 weight section was formed was obtained. # The contact angle with the water of four samples was 97 degrees. Using the contact angle measuring instrument (consonance interface science, CA-X150), after the contact angle with water trickled waterdrop from the micro syringe, the contact angle with the water of 30 seconds after estimated it here. Subsequently, the ultraviolet-rays light source (the Sankyo electrical and electric equipment, black light bull-(BLB) fluorescent lamp) was used for #4 sample front face, it irradiated with the ultraviolet-rays illuminance of 0.3 mW/cm² on the 1st, and #5 sample was obtained. Consequently, the contact angle with the water of #5 sample still maintained 96 degrees and water repellence. Therefore, it turns out that the hydrophilization of the silicone of the front face of the coat by optical pumping of the anatase mold titanium oxide which is a photocatalyst is prevented from the above thing with cobalt. This is considered because the permutation to the hydroxyl group of the organic radical combined with the silicon atom in the silicone molecule of the front face of a coat is checked with cobalt.

[0029] An example 2. anatase mold titanium oxide sol (the Nissan chemistry, TA-15, a nitric-acid amalgam-decomposition mold, pH=1), A silica sol (Japan Synthetic Rubber, GURASUKA A liquid, pH=4) and methyl trimetoxysilane (Japan Synthetic Rubber, GURASUKA B liquid), Mix ethanol, and apply the coating liquid which agitated for 2 to 3 hours and was obtained with a spray coating method on the glazed-tile base material (TOTO, AB 02E11) of 5x10cm angle, and it is heat-treated at 200 degrees C for 15 minutes. The surface layer which consists of the anatase mold titanium oxide particle 11 weight section, the silica 6 weight section, and the silicone 5 weight section was formed. Furthermore, after 0.3g spreading and the ultraviolet-rays light source (the Sankyo electrical and electric equipment, black light bull-(BLB) fluorescent lamp) were used for the cobalt chloride 6 hydrate water solution of cobalt metal concentration mol/g of 50micro, the ultraviolet rays of 2 were irradiated the ultraviolet-rays illuminance of 0.4mW/cm on it, for 10 minutes, cobalt was fixed on the base material, and #6 sample was obtained. # The contact angle with the water of six samples was 95 degrees. Using the contact angle measuring instrument (consonance interface science, CA-X150), after the contact angle with water trickled waterdrop from the micro syringe, the contact angle with the water of 30 seconds after estimated it here. Subsequently, the ultraviolet-rays light source (the Sankyo electrical and electric equipment, black light bull-(BLB) fluorescent lamp) was used for #6 sample front face, it irradiated with the ultraviolet-rays illuminance of 0.3 mW/cm² on the 1st, and #7 sample was obtained. Consequently, the contact angle with the water of #7 sample still maintained 94 degrees and water repellence. Therefore, it turns out that the hydrophilization of the silicone of the front face of the coat by optical pumping of the anatase mold titanium oxide which is a photocatalyst is prevented from the above thing with cobalt. This is considered because the permutation to the hydroxyl group of the organic radical combined with the silicon atom in the silicone molecule of the front face of a coat is checked with cobalt.

[0030] For example 3.#5 sample, #7 sample, and the comparison, the polytetrafluoroethylene plate was installed like drawing 3 in the bottom of the part with a roof of the roof of a building, and was left for four months. Consequently, by #5 sample and #7 sample, dirt was not observed to dirt having been observed with the polytetrafluoroethylene plate.

[0031]

[Effect of the Invention] In this invention, it sets to the building materials for outer walls. On a base material front face A photocatalyst particle and water-repellent silicone, The surface layer containing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone is formed. Or the layer containing a photocatalyst particle and water-repellent silicone is formed in a base material front face. By furthermore fixing the matter for preventing the hydrophilization by optical pumping of said photocatalyst of said water-repellent silicone to a part of the layer front face [at least], maintenance of rear-spring-supporter water repellence of a member front face is attained at a long period of time, with it dirt-comes to be hard of a front face everlastinglly.

[Translation done.]

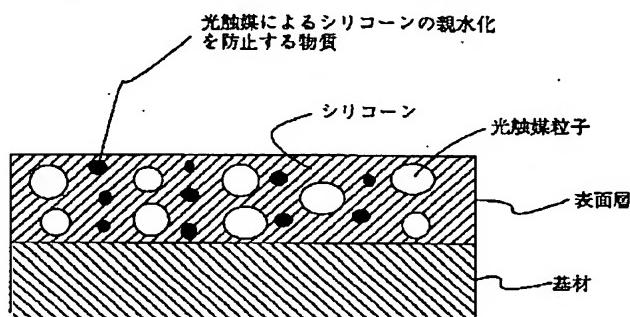
* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

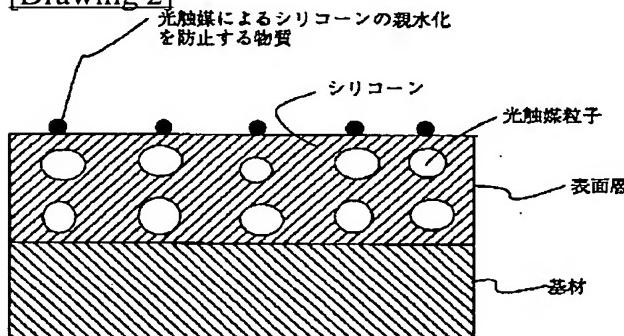
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

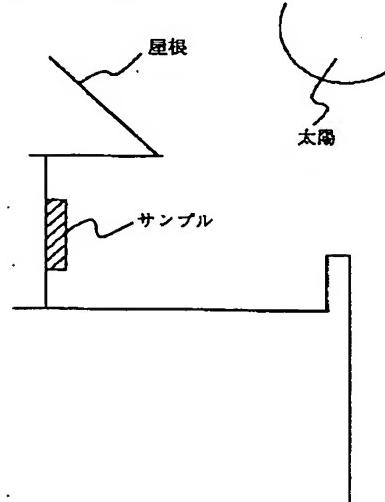
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.